

## ABSTRACTS FROM THE ORIGINAL PAPERS.

*Über einen durch Hydrolyse des Adenylthiozuckers  
der Hefe gebildeten schwefelhaltigen Zucker.*

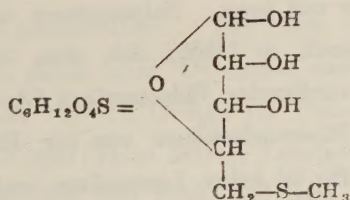
Von

U. SUZUKI and T. MORI.

(Aus dem agrikultur chemischen Institut d. Universität Tokyo.)

*Einleitung.*

Vor kurzem haben die Verfasser eine schwefelhaltige Substanz aus alkoholischem Extrakt der Hefe isoliert, welche durch Einwirkung von verdünnter Säure in Adenin und schwefelhaltigen Zucker gespalten wird. Das Phenylsazon des letztgenannten Zuckers krystallisiert in schönen gelben Prismen vom Schmelzpunkt 159–160°. Auf Grund verschiedener Beobachtungen wurde dem Thiozucker die folgende Formel vorgeschlagen. [U. Suzuki, S. Otake und T. Mori, Biochem. Zeitschr. Bd. 154, 278 (1924)].



Die Verfasser haben die Untersuchung dieses Thiozuckers weiter fortgesetzt und Folgendes gefunden.

1) Der freie Thiozucker ist ein hellbrauner Syrup und schmeckt schwach süßlich mit etwas bitterem Nachgeschmack; er gibt außer allgemeinen Zuckerreaktionen noch die Pentosereaktion, nicht aber die Methylpentosereaktion, so gibt er z. B.

beim Kochen mit starker Salzsäure die Furfurolreaktion, gibt auch die Bial'sche sowie die Phloroglucin-Salzsäurereaktion, aber keine Blaufärbung mit rauchender Salzsäure und Vanillin. Er gibt ferner mit Aceton und rauchender Salzsäure eine Rotfärbung, welche aber sehr rasch verschwindet. (L. Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen II. Aufl. 194.)

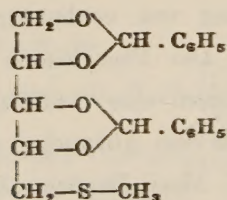
Diese Erscheinungen lassen sich dadurch erklären, dass die  $-S-CH_3$  Gruppe zuerst durch Salzsäure abgespalten wird und der resultierende Zucker die eigentlichen Pentosenreaktionen gibt.

2) Der Thiozucker absorbiert Brom, gibt weisse Fällung mit Quecksilberchlorid, Quecksilbernitrat und Goldchlorid.

3) Das Acetylderivat des Thiozuckers krystallisiert nicht, obgleich die Acetylmenge des möglichst gereinigten Präparats beinahe mit der des Triacetylderivats übereinstimmt.

4) Das Dibenzoylderivat des Thiozuckers bildet farblose Nadeln von der Formel  $C_6H_{10}O_4S$  ( $C_6H_5CO$ )<sub>2</sub> mit dem Schmelzpunkt  $185^\circ$ .

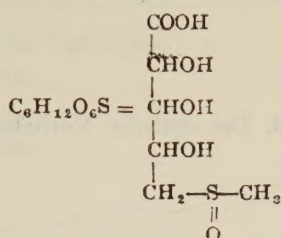
5) Mit Natriumamalgam reduziert entsteht ein Thiozuckeralkohol von der Formel  $C_6H_{14}SO_4$ . Es bildet farblose büschelförmige Nadeln vom Schmelzpunkt  $115-117^\circ$ . Das Dibenzalderivat desselben bildet auch farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $135-136^\circ$ .



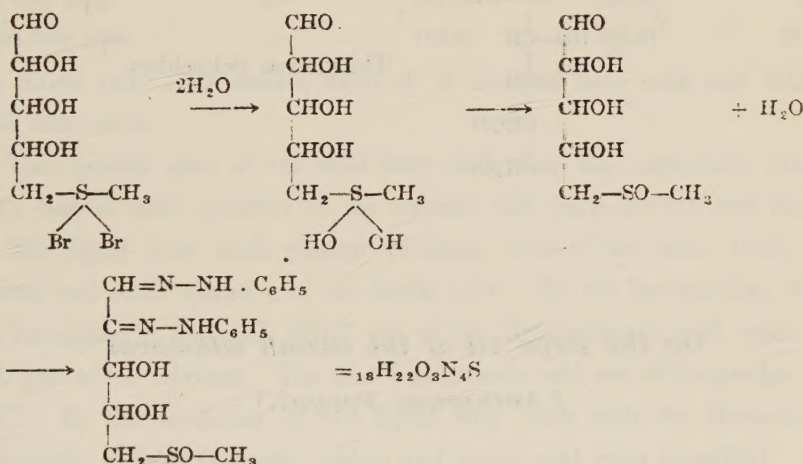
Dibenzalderivat des Thiozuckeralkohols.

6) Wird der Thiozucker mit konz. Salpetersäure unter Zusatz von Spuren Vanadinsalz vorsichtig eingedampft, so bilden sich etwa 32% Oxalsäure. Nimmt man aber die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure ( $d=1,15$ ) ohne Zusatz von Vanadin vor, so entsteht eine Monocarbonsäure von der Formel  $C_6H_{12}O_6S$  mit dem Zersetzungspunkt  $183-184^\circ$ . Sie ist keine Lactonsäure und absorbiert kein Brom. Mit Zink und Salzsäure erhitzt, entsteht ein Mercaptanähnlicher Geruch. Höchst wahrscheinlich wird die  $-S-CH_3$  Gruppe durch Salpetersäure zur  $-SO-CH_3$  Gruppe oxydiert und die letztere wieder durch Zink und Salzsäure zum  $-S-CH_3$  reduziert und weiter abgespalten. So nehmen die Verfasser für diese Monocarbonsäure die folgende Formel an:





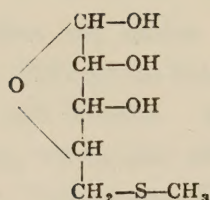
7) Wird die wässrige Lösung des Thiozuckers in der Kälte tropfenweise mit Brom versetzt, bis die gelbbraune Farbe nicht mehr verschwindet, dann vorsichtig mit Alkali neutralisiert und mit Phenylhydrazin erwärmt so entstehen schöne hellgelbe Prismen von der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_4\text{S}$  mit dem Zersetzungspunkt  $223-224^\circ$ , welche Verbindung als Phenylsazon des sulfoxydierten Zuckers zu betrachten ist. Der Reaktionsverlauf ist wahrscheinlich folgender. (Hantzsch und Hibbert Ber. 40, 1514(1907).



Dass die Aldehydgruppe durch diese Behandlung nicht angegriffen, wurde durch Kontrollversuche mit Xylose nachgewiesen. Das Brom wurde nämlich in der Kälte von Xylose nicht absorbiert, sodass keine Oxydation stattgefunden haben kann.

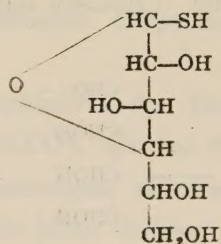
8) Die Bestimmung der  $-\text{S}-\text{CH}_3$  Gruppe im Thiozucker resp. im Adenylthiozuckermolekül wurde nach Kirpal (Hans Meyer, Lehrbuch der Organisch-chemischen Methodik 4. Aufl. Bd. I 902-904 und 1098) und nach Kirpal und Bühn (Houben-Weyl, Die Methoden der Organischen Chemie II. Aufl. Bd. III 148-149) ausgeführt. Das Resultat war positiv, obgleich die Reaktion nicht quantitativ verlief.

9) Auf Grund oben erwähnter Beobachtungen kann man mit ziemlicher Sicherheit darauf schliessen, dass die Strukturformel des Thiozuckers:



ist. Das optische Verhalten soll später studiert werden.

10) Es sei noch bemerkt, dass Schneider und Wrede (Ber 47, 2225 (1914). Ber. 52, 1756 (1919); Zeitschr. f. Physiol. Chem. 119, 46 (1922); 126, 211 (1923) durch Spaltung des Sinigrins mit Kaliummetholat eine Thioglucose erhielten. Diese Thioglucose ist mit unserem Thiozucker nicht identisch, weil bei der Behandlung der ersteren mit Phenylhydrazin in der Hitze unter Glucosazonbildung leicht der Schwefel abgespalten wird.



Thioglucose Schneiders.

### *On the pupa oil of the tussah silkworm*

(*Antheraea Pernyi.*)

by J. KATŌ.

The pupa oil was extracted with ether from the pupa of the tussah silkworm in the author's laboratory, which was produced at South manchuria.

1. The physical and chemical properties were determined as follows:

Specific gravity at 20°C	0.9250
Melting point	12°C
Solidifying point	7°C
Refractive index. (by Abbe's refractometer.)	1.7464
Acid value	81.84
Saponification value	198.77
Ester value	114.93



Iodine value (by the Wijs' method.)	135.93
Reichert meissle value	1.38
Hegner value	93.32%
Unsaponifiable matter	3.06%
Oxy acid	0.86%
Glycerol	9.82%
Acetyl value.	15.16

2. The mixed fatty acids were separated by saponification, and it was found that they contained no sterols. From these fatty acids the liquid and solid fatty acids were separated by the lead-salt ether method. Their properties were determined with following results.

	melting point	neutralization value	mean molecular weight	Iodine value
Mixed fatty acids.	32°	201.63	278.27	140.94
Solid fatty acids.	55°	219.72	255.34	0
Liquid fatty acids.	—	196.40	285.68	171.62

The mixed fatty acids contain 36.37 % of the solid fatty acids and 63.33 % of the liquid fatty acids.

3. The greater part of the solid fatty acids was the isopalmitic acid (m. p. 58–59°C), besides small quantity of the myristic acid (m. p. 53°C). was found.

4. The liquid fatty acids consisted of about 83% of the oleic, about 13% of the linolenic and small quantity of the linolic acid. By the bromination, 45 gm of the hexa bromostearic acid and 130.5 gm of the dibromostearic acid were isolated from 100 gms of the mixture. The hexa bromostearic acid was white powder, melting at 182°C. By the oxydation of the liquid fatty acids with the Hazura's method the dioxystearic, linusic, Isolinusic, azelaic and sativic acid were identified.

